УДК 553.985:665.642:547.912

СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИРОДНОГО АСФАЛЬТИТА

В.Р. Антипенко, О.А. Голубина, И.В. Гончаров*, С.В. Носова*, Ю.В. Рокосов**

Институт химии нефти СО РАН. г. Томск
E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru
*Томский политехнический университет
E-mail: kveskobb@ngf.tomsk.ru
** Институт угля и углехимии СО РАН. г. Кемерово
E-mail: chem@kemnet.ru

С использованием метода хромато-масс-спектрометрии проанализирован молекулярный состав углеводородных и неуглеводородных компонентов фракции масел природного асфальтита и продуктов его гидротермального превращения (400 °С, 40 МПа, 0,5 и 1 ч). Показано, что состав практически всех классов соединений масел продуктов, полученных в указанных условиях, существенно отличается от состава компонентов масел исходного асфальтита. Характер изменения рассчитанных из результатов описанного модельного эксперимента параметров термической зрелости подтверждают сделанный нами ранее вывод о низкой термической зрелости нефти, из которой формировалась залежь ивановского асфальтита.

Введение

Гидротермальное превращение органического вещества (ОВ) пород при высоких температуре и давлении может рассматриваться как процесс, моделирующий его термическое преобразование в нефть и газ [1–8]. В самом деле, для выявления закономерностей изменения состава ОВ осадочных пород в процессе катагенеза используют два подхода. Первый из них основан на изучении общих черт и особенностей состава ОВ пород, находящихся на различных стадиях катагенеза. Причем, в этом случае важно, чтобы образцы, входящие в исследуемую геохимическую выборку, были близки по фациальным условиям седименто- и диагенеза. Второй подход, называемый в геохимической литературе аналитическим пиролизом, основан на проведении лабораторного эксперимента по термическому воздействию на ОВ с последующим анализом образующихся продуктов и рассматривается в последнее время как важнейший метод моделирования естественных природных процессов. Варианты реализации этого подхода многообразны: термическому воздействию может подвергаться содержащая ОВ порода, выделенная из нее растворимая (нефть, битумоиды) или нерастворимая (кероген) часть ОВ. Процесс может осуществляться при фиксированной или постепенно возрастающей температуре, в закрытых или открытых системах, в стационарном или проточном режиме, в присутствии инертных и химически активных веществ, существенно может отличаться продолжительность температурного воздействия и т.п. Естественно, что качественный и особенно количественный состав полученных продуктов зависит от перечисленных условий модельного эксперимента. Поэтому при реализации второго подхода для большого числа исходных образцов важно унифицировать используемые методики их термолиза, а также методы и условия анализа полученных продуктов. Кроме того, важно, чтобы исследуемые образцы обладали резервом для термического преобразования, то есть находились на ранних или средних стадиях катагенеза.

В последнее время среди вариантов аналитического пиролиза одним из самых распространенных и адекватных процессу образования и термического созревания нефти является так называемый водный пиролиз [6, 7]. Он заключается в длительном (от 1 до 5 сут.) нагревании исследуемого образца в автоклаве из нержавеющей стали в присутствии определенного объема воды при температуре 290...360 °С. Из автоклава предварительно удаляется кислород путем пропускания инертного газа (гелий, азот, аргон). Использование различных добавок [8] дает возможность регулировать глубину превращения исходного объекта, а следовательно, увеличивать выход низкомолекулярных компонентов. Образующиеся в процессе водного пиролиза газы, жидкие и твердые нефтеподобные продукты подвергаются детальному анализу.

Как уже указывалось выше, термическому преобразованию, в том числе в режиме водного пиролиза, обычно подвергаются различные образцы: содержащая ОВ осадочная порода, кероген, битумоиды и нефти. Опыт проведенных за последние годы исследований свидетельствует о том, что получению более полной информации о геохимической природе исследуемых объектов способствует вовлечение в сферу пиролитического модельного эксперимента высокомолекулярных компонентов нефтей и битумоидов – смол и асфальтенов [5, 9–16]. Более того, такие исследования нужно рассматривать как обязательные в случае изучения нефтей и природных битумов, подвергшихся значительному изменению за счет биодеградации, промывки водой и т.п. Эти рекомендации базируются на современных представлениях о генетической взаимосвязи в ряду кероген – асфальтены – смолы [1]. Кроме того, считается, что смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) в наименьшей мере подвергаются биологическому окислению в ходе биодеградации нефтей в залежи. Следовательно, они должны сохранить в себе информацию об особенностях состава компонентов нефтей и родственных природных объектов, характеризующих тип исходной биомас-

сы, а также условия накопления и преобразования ОВ нефтематеринских пород. В свете сказанного интересными объектами для лабораторного моделирования термического созревания ОВ могут служить такие природные концентраты САВ, как асфальтиты, особенно, если установлена невысокая степень их термического преобразования и биотрансформации (микробного окисления). Объекты с такими характеристиками идеально соответствуют требованиям, предъявляемым для лабораторного моделирования катагенетического преобразования ОВ осадочных пород. Ранее [17] нами было показано, что такими характеристиками обладает асфальтит Ивановского месторождения.

Целью настоящей работы является выявление направления и масштабов изменения состава углеводородных и гетероорганических компонентов масел природного асфальтита в процессе его гидротермального превращения, моделирующего термическое созревание ОВ.

Экспериментальная часть

Условия гидротермального превращения ивановского асфальтита, методика разделения продуктов, характеристика их элементного, функционального и группового составов детально описаны в работе [18]. Из нее следует, что жидкие (растворимые в горячем бензоле) продукты конверсии асфальтита (30...60 мин при 400 °С в присутствии азота и 5 %-го водного раствора КОН при давлении в автоклаве 40...42 МПа) представляют собой тяжелые высокосернистые нефти, содержащие по сравнению с исходным асфальтитом в 3–4 раза меньше асфальтенов, но в 3...4 раза больше масел. В 2...5 раз снизилось содержание ванадилпорфиринов. В настоящей статье приведены результаты детального анализа методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Hewlett Packard 6890/5973 масел, выделенных из полученных нефтей экстракционно-хроматографическим способом. Условия анализа описаны в [17]. На основании результатов анализа были рассчитаны рекомендованные в работах [4, 19–22] параметры, отражающие степень катагенной преобразованности или термической зрелости природных углеводородных систем и ОВ пород (далее – параметры термической зрелости), а также некоторые другие характеристики состава проанализированных классов соединений, в частности, относительное содержание отдельных гомологов. Полученные результаты сопоставлялись между собой и с результатами анализа масел исходного асфальтита.

Результаты и их обсуждение

Результаты анализа свидетельствуют, что качественный и количественный состав всех проанализированных классов соединений в маслах, выделенных из продуктов гидротермального превращения асфальтита (МС-1,2), отличается от состава соединений, содержащихся в маслах исходного асфальтита (МС-0).

В составе углеводородных (табл. 1–5) и гетероорганических (табл. 6–8) соединений в ряду МС-0, МС-1, МС-2 наблюдаются следующие изменения.

Среди алканов снижается массовая доля так называемых [1] высокомолекулярных (C_{20+}) н-алканов. Соответственно, резко возрастает параметр [4] термической зрелости (н-C_{19}/н-C_{31}). На хроматограммах заметно уменьшается относительная интенсивность «нафтенового горба» (н-C_{19}/фон) [11, 23]. В маслах, выделенных из продуктов гидротермального превращения асфальтита, существенно падает относительное содержание изопреноидных алканов (*Pr*/н-C_{17}, *Ph*/н-C_{18}, K_i). При этом среди изопреноидов заметно возрастает доля низкомолекулярных гомологов (параметр Б [12]). Заметное увеличение относительного содержания пристана в продуктах гидротермального превращения может свидетельствовать как о его большей устойчивости в условиях модельного эксперимента, так и о более высоком его содержании в «связанном» виде в составе асфальтенов и смол. Аналогичная тенденция отмечалась и в [5].

Таблица 1. *Характеристика продуктов по составу алканов*

Образец	Параметр							
	Pr/*Ph*	*Pr*/н-C_{17}	*Ph*/н-C_{18}	K_i	Б	н-C_{19}/н-C_{31}	н-C_{19}/фон	% н-C_{20+}
МС-0	0,47	0,21	0,47	0,35	0,68	1,00	5,55	59,76
МС-1	0,63	0,14	0,23	0,18	1,18	3,16	6,27	54,12
МС-2	0,80	0,10	0,12	0,11	1,60	6,01	8,33	42,85
$K_i=(Pr+Ph)/(н\text{-}C_{17}+н\text{-}C_{18})$; $Б = \Sigma i(C_{14}-C_{18})/(Pr+Ph)$								

Среди терпанов (табл. 2) резко возрастает относительное содержание низкомолекулярных соединений, о чем свидетельствуют такие параметры, как три/пента, тетра/три, $Г_{27}/Г_{29}$. Снижается относительное содержание гомогопанов (см. значения отношений $Г_{31}/Г_{30}$, $Г_{(31-35)}/Г_{30}$ в табл. 2). Термическое воздействие нивелирует преобладание гомогопанов C_{35} над C_{34} гомогопанами, которое обычно рассматривается [4] как признак карбонатного характера нефтематеринских пород. Среди общепризнанных параметров термической зрелости, а именно, $М_{30}/Г_{30}$, $22S/(22S+22R)$, $Ts/(Ts+Tm)$ существенно меняется лишь первый, причем в направлении, обратном ожидаемому. Это не первый случай, когда состав биомаркеров, генерируемых при термолизе САВ, свидетельствует о меньшей зрелости ОВ, чем состав биомаркеров, содержащихся в соответствующих нефтях [5]. По-видимому, этим же объясняется практически постоянное значение параметра $Ts/(Ts+Tm)$, основанного на относительном содержании 17α(H)- и 18α(H)-трисноргопанов (*Tm* и *Ts* соответственно), так как возможное его увеличение за счет снижения содержания *Tm* при термическом воздействии компенсируется поступлением с продуктами термолиза САВ новой порции «незрелого» ОВ с повышенным относительным содержанием *Tm*.

Что касается параметра $22S/(22S+22R)$, то известно [4], что он довольно быстро достигает равновесного значения.

Таблица 2. *Характеристика продуктов по составу терпанов*

Образец	Параметр							
	Три/Пента	Тетра/Три	T_s/(Ts+Tm)	$Г_{27}$/$Г_{29}$	$Г_{31}$/$Г_{30}$	$Г_{(31-35)}$/$Г_{30}$	$М_{30}$/$Г_{30}$	$\frac{22S}{(22S+22R)}$ для $Г_{32}$
МС-0	0,16	0,27	0,105	0,319	1,34	3,06	0,064	0,606
МС-1	0,30	0,37	0,081	0,575	1,06	2,92	0,075	0,606
МС-2	0,33	0,87	0,107	0,936	0,68	1,68	0,125	0,600
Три/Пента = трициклический терпан C_{23}/гопан; Тетра/Три = тетрациклический терпан C_{24}/трициклический терпан C_{23}								

Среди стеранов увеличивается относительное содержание холестанов и метилхолестанов (C_{27} и C_{28}). Для всех гомологов возрастает отношение диастераны/регулярные стераны. Изменение других параметров термической зрелости, определяемых по составу стеранов C_{29}, незначительно (табл. 3).

Таблица 3. *Характеристика продуктов по составу стеранов*

Образец	Параметр					
	C_{27}/C_{29}	C_{28}/C_{29}	$K^1зр$	$K^1зр^*$	$K^2зр$	$K^2зр^*$
МС-0	0,49	0,33	0,45	0,81	0,69	0,55
МС-1	0,74	0,45	0,47	0,87	0,68	0,53
$K^1зр = \alpha\alpha \frac{20S}{(20S+20R)}$; $K^1зр^* = \alpha\alpha \frac{20S}{20R}$; $K^2зр = \frac{\beta\beta}{(\beta\beta+5\alpha 20R)}$; $K^2зр^* = \frac{\beta\beta}{(\beta\beta+\alpha\alpha)}$						

Среди нафталинов (табл. 4) изменяется не только относительное содержание гомологов, но и соотношение изомеров внутри каждого из гомологов от C_1 до C_5. В частности, среди метилнафталинов (МН) существенно уменьшается относительное содержание 1-метилнафталина. Соответственно изменяется и метилнафталиновое отношение *MNR*=2-МН/1-МН. Среди диметилнафталинов в отличие от масел исходного асфальтита, в которых преобладал 1,3-диметилнафталин, отношение меняется в пользу 1,6-диметилнафталина. Максимум содержания во всех случаях приходится на C_3-нафталины. В целом, в смеси заметно возрастает доля алкилнафталинов, причем в наибольшей степени это характерно для гомологов C_2–C_4. В то же время, количественные соотношения между вышеназванными гомологами практически не меняются. По-видимому, это обусловлено тем, что именно эти гомологи преимущественно генерируются при термической деструкции САВ ивановского асфальтита.

Таблица 4. *Характеристика продуктов по составу нафталинов*

Образец	Параметр										
	MNR	C_1/C_0	C_2/C_0	C_3/C_0	C_4/C_0	C_2/C_1	C_3/C_1	C_4/C_1	C_3/C_2	C_4/C_2	C_5/C_2
МС-0	0,57	2,5	5,8	9,7	5,0	2,3	3,9	2,0	1,7	0,86	0,51
МС-1	0,97	2,8	9,2	18,4	8,0	3,3	6,6	2,9	2,0	0,87	0,43
МС-2	0,96	3,6	33,6	60,0	28,0	9,3	16,7	7,8	1,8	0,83	0,47
C_1/C_0, C_2/C_0, C_2/C_1 и т.п. – отношение содержания гомологов нафталина, имеющих суммарно от 0 до 5 атомов углерода в заместителях ароматического ядра. При расчете отношений использовалась интенсивность пика изомера, преобладающего среди соответствующих гомологов											

В составе трициклических ароматических соединений (табл. 5) заметно возрастает доля алкилфенантренов, причем в большей степени в случае МС-2. Наибольший прирост относительного содержания в ряду алкилфенантренов отмечается у гомологов C_1–C_3. Резко меняется соотношение изомеров метилфенантрена в пользу 2- и 1-метилфенантрена, а среди них в пользу 1-метилфенантрена. Метилфенантреновые индексы *MPI*-1 и *MPI*-2 [22] возрастают.

В продуктах гидротермального превращения очень сильно увеличивается относительное содержание антраценовых соединений. Если в МС-0 отношение антрацена и фенантрена составляет 0,06, то в МС-1 оно возрастает до 0,47, а в МС-2 достигает 0,80. Такое высокое относительное содержание антраценовых соединений, как отмечается в [22, 24], характерно для каменноугольной смолы, но крайне редко встречается в нефтях. Одно из таких редких исключений описано в [24]. В этой работе аномально высокое содержание антраценов, олефинов и бензо[*b*]карбазола в некоторых нефтях Канады было объяснено в рамках представлений о генерации этих необычных нефтей в процессе высокотемпературного кратковременного пиролиза термически незрелого ОВ под влиянием магматической интрузии. В нашем случае такие особенности состава триаренов, по-видимому, являются следствием преимущественной генерации антраценов из САВ ивановского асфальтита в использованных нами условиях эксперимента. Вероятно, этим же обусловлено резкое увеличение содержания триаренов по сравнению с трициклическими нафтенами. В частности, отношение метилфенантренов к хейлантану C_{23} в ряду МС-0, МС-1, МС-2 выросло в 12 раз.

Таблица 5. *Характеристика продуктов по составу фенантренов*

Образец	Параметр									
	MPI-1	*MPI*-2	C_1/C_0	C_2/C_0	C_3/C_0	C_4/C_0	C_5/C_0	C_2/C_1	C_3/C_1	C_4/C_1
МС-0	0,81	0,91	0,57	0,77	0,30	0,27	0,33	1,36	0,53	0,47
МС-1	1,00	1,32	1,13	0,88	0,80	0,58	0,48	0,79	0,71	0,52
МС-2	1,06	1,56	1,71	1,18	1,16	0,79	0,75	0,69	0,68	0,46
C_1/C_0, C_2/C_0, C_2/C_1 и т.п. – отношение содержания гомологов фенантрена, имеющих суммарно от 0 до 5 атомов углерода в заместителях ароматического ядра. При расчете отношений использовалась интенсивность пика изомера, преобладающего среди соответствующих гомологов										

В составе алкилбензотиофенов увеличивается относительное содержание гомологов C_1 и C_2, падает суммарное относительное содержание гомологов C_4–C_{19}. Меняется распределение изомеров среди гомологов C_2–C_4.

Среди дибензотиофенов (табл. 6) заметно возрастает относительное содержание алкилдибензотиофенов с общим числом атомов углерода в алкильном обрамлении от 1 до 4. Эффект возрастает от образца МС-1 к МС-2 и в ряду гомологов C_1, C_2, C_3, C_4. Из всей совокупности представленных в [20, 21] параметров термической зрелости, основанных на изо-

мерном составе метилдибензотиофена, только два, а именно, *MDR* и *MDR'* практически не меняются в процессе гидротермального превращения асфальтита. Все остальные параметры заметно возрастают.

Считается [1], что в процессе термического созревания нефтей доля бензотиофенов снижается, а доля дибензотиофенов, соответственно, растет. Для продуктов гидротермального превращения ивановского асфальтита характерна обратная картина, что, по-видимому, обусловлено особенностями состава бензотиофенов и дибензотиофенов, генерированных из состава САВ, которые несут более корректную информацию о составе и степени зрелости исходного ОВ.

Таблица 6. *Характеристика продуктов по составу дибензотиофенов*

Образец	Параметр								
	MDR_1	$MDR_{2,3}$	MDR_4	MDR	MDR'	C_1/C_0	C_2/C_0	C_3/C_0	C_4/C_0
МС-0	0,75	1,02	1,31	1,74	0,64	1,33	0,99	0,52	0,19
МС-1	1,04	1,31	1,72	1,65	0,62	1,75	1,30	0,86	0,37
МС-2	1,09	1,39	1,91	1,74	0,64	1,92	1,65	1,13	0,58

C_1/C_0, C_2/C_0 и т.п. – отношение содержания гомологов дибензотиофена, имеющих суммарно от 0 до 4 атомов углерода в заместителях макроцикла. Для расчета отношений использовалась интенсивность пика изомера, преобладающего среди соответствующих гомологов

Среди карбазолов в продуктах гидротермального превращения фиксируются все изомеры метилкарбазола (МК). В маслах исходного асфальтита присутствовал только 1-метилкарбазол. В составе диметилкарбазолов (ДМК), в отличие от МС-0, частично экранированные изомеры (1,3-, 1,6-, 1,7-, 1,5-, 1,2-) начинают преобладать над полностью экранированным (1,8-ДМК), причем последний по-прежнему доминирует над изомерами с неэкранированным атомом азота (2,7-, 2,4-, 2,5-). Максимум молекулярно–массового распределения карбазолов так же как и в МС-0 приходится на гомологи C_3. Доля низкомолекулярных гомологов растет, причем эффект в наибольшей степени проявляется в случае МС-1 и увеличивается в ряду гомологов C_2, C_1, C_0 (табл. 7). Изменения относительного содержания высокомолекулярных (C_4–C_6) гомологов выражено в гораздо меньшей степени. Из двух параметров термической зрелости, основанных на изомерном составе карбазолов C_1 и C_2 (ДМК и этилкарбазол) [19, 21], а именно ПК-1=1-МК/(1-МК+1-ЭК) и ПК-2=1,8-ДМК/(1,8-ДМК+1-ЭК), закономерно возрастает только первый, хотя второй также заметно изменяется (табл. 7).

В продуктах гидротермального превращения появляются бензокарбазолы, которые нам не удалось обнаружить в маслах исходного асфальтита. В ряду образцов МС-1, МС-2 падает суммарная доля всех изомеров бензокарбазола, его C_1-производных. В то же время относительное содержание гомологов C_2 и C_3 возрастает (табл. 8). В пользу бензо[*c*]карбазола меняется относительное содержание изомеров бензокарбазола, что отражается на параметре термической зрелости, который вопреки ожиданиям уменьшается. К числу необычных особенностей состава бензокарбазолов, содержащихся в МС-1 и МС-2, относится, так же как и в [24], аномально высокое содержание бензо[*b*]карбазола. Оба эти факта, как и приведенные выше, укладываются в рамки представлений о невысокой степени термической зрелости нефти, служившей исходным материалом для формирования залежи ивановского асфальтита.

Таблица 7. *Характеристика продуктов по составу карбазолов*

Образец	Параметр							
	ПК-1	ПК-2	C_0/C_3	C_1/C_3	C_2/C_3	C_4/C_3	C_5/C_3	C_6/C_3
МС-0	0,703	0,792	0,09	0,23	0,36	0,57	0,33	0,14
МС-1	0,832	0,732	0,90	0,78	0,60	0,63	0,38	0,12
МС-2	0,879	0,855	0,32	0,59	0,59	0,59	0,38	0,12

C_0/C_3, C_1/C_3 и т.п. – отношение содержания гомологов карбазола, имеющих суммарно от 0 до 6 атомов углерода в заместителях макроцикла. Для расчета отношений использовалась интенсивность пика, преобладающего среди соответствующих гомологов

Таблица 8. *Характеристика продуктов по составу бензокарбазолов*

Образец	Параметр				
	a/(*a*+*c*)	% БК	% C_1БК	% C_2БК	% C_3БК
МС-1	0,56	7,52	11,23	35,27	45,97
МС-2	0,41	4,52	6,61	38,31	50,57

a – бензо[*a*]карбазол, *c* – бензо[*c*]карбазол, % БК – суммарное относительное содержание всех изомеров бензокарбазола, ([*a*], [*c*] и [*b*])

К числу соединений, не найденных в маслах исходного асфальтита, но обнаруженных в продуктах его гидротермального превращения, кроме бензокарбазолов относятся тиофенолы и олефины. Если последние практически всегда присутствуют в составе продуктов термолиза керогена и растворимого ОВ пород, то упоминания о наличии в них тиофенолов единичны и очень осторожны [25]. Тиофенолы были обнаружены нами при анализе полярных фракций масел, выделенных из продуктов гидротермального превращения асфальтита. При записи масс-фрагментограммы этих фракций по характеристическим ионам с m/z=91, 105, 119 на них в области низких времен выхода (6...12 мин) появились две серии пиков, масс-спектры которых содержат молекулярные ионы 138 и 152 а.е.м. соответственно. Принадлежность этих соединений к тиофенолам подтверждается [26] наличием в их масс-спектре пика фрагментных ионов, соответствующих потере из молекулярного иона группы SH $(M–33)^+$.

Относительное содержание октадеценамида в продуктах гидротермального превращения (МС-1, 2) снижается на порядок. В отличие от МС-0, в них *Z*-форма амида преобладает над *E*-формой.

Заключение

Полученные данные свидетельствуют о том, что молекулярный состав всех проанализированных классов соединений в маслах, выделенных из продуктов гидротермального превращения природного асфальтита, заметно отличается от состава соединений, содержащихся в маслах исходного образца. В частности, появляются бензокарбазолы, тиофенолы, олефины, которые отсутствовали в маслах исходного асфальтита. Это обусловлено тем, что состав продуктов гидротермального превращения асфальтита формируется за счет наложения двух процессов. Во-первых, это генерация органических веществ при деструкции САВ асфальтита. Во-вторых, это изменение при продолжительном термическом воздействии изомерного состава полученных соединений, а также компонентов, содержавшихся в маслах исходного асфальтита. Четко разделить вклад каждого из этих процессов в формирование состава углеводородных и гетероорганических соединений продуктов гидротермального превращения не представляется возможным. В частности, увеличение в ряде случаев доли низкомолекулярных гомологов (три- и пентациклические терпаны, стераны, н- и изо-алканы, карбазолы) может быть обусловлено крекингом высокомолекулярных гомологов. В то же время, это может отражать особенности состава исходного ОВ, сохранившиеся в структуре асфальтенов и смол. Также можно утверждать, что эффект термического преобразования соединений, генерированных асфальтитом в условиях гидротермальной конверсии, проявляется в достаточной степени. Об этом свидетельствует закономерное изменение ряда широко используемых параметров термической зрелости (*MNR*, % н-C_{20+}, *Pr*/н-C_{17}, *Ph*/н-C_{18}, н-C_{19}/н-C_{31}, *MPI*-1, *MPI*-2, MDR_1, $MDR_{2,3}$, MDR_4, 1-МК/(1-МК+1-ЭК). Однако, обращает на себя внимание, что тенденция изменения некоторых параметров термической зрелости, а именно *Ts*/(*Ts*+*Tm*), $М_{30}/Г_{30}$, $\alpha\alpha 20S/(20S+20R)$, $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$, *MDR*, *MDR'*, *a*/(*a*+*c*), бензотиофены/дибензотиофены, явно не совпадает с ожидаемой. К числу других необычных особенностей состава полученных продуктов относятся аномально высокое содержание антрацена, 2-метилантрацена и бензо[*b*]карбазола. Такие особенности характерны и для некоторых нефтей [24]. В упомянутой статье этот факт объясняется тем, что эти необычные нефти были генерированы в процессе высокотемпературного кратковременного пиролиза термически незрелого ОВ. Поэтому, полученные нами результаты являются дополнительным свидетельством в пользу сделанного ранее вывода [17] о низкой термической зрелости нефти, из которой формировалась залежь ивановского асфальтита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. – М.: Мир, 1981. – 503 с.
2. Моделирование процессов катагенеза ОВ и нефтегазообразование / Под ред. Е.А. Глебовской. – Л.: Недра, 1984. – 139 с.
3. Лопатин Н.В., Емец Т.П. Пиролиз в нефтегазовой геохимии. – М.: Наука, 1987. – 144 с.
4. Peters K.E., Moldowan J.M. The Biomarkers Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. – Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1993. – 363 p.
5. Гордадзе Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопоисковой геохимии. – М.: ИГиРГИ, 2002. – 336 с.
6. Winters J.C., Williams J.A., Lewan M.D. A laboratory study of petroleum generation by hydrous pyrolysis // Advances in Organic Geochemistry / Edited by M. Bjorøy. – L ondon: John Willey and Sons Ltd., 1983. – P. 524–533.
7. Lewan M.D. Evaluation of petroleum generation by hydrous pyrolysis experimentation // Phil. Tranc. Roy. Soc. Lond. – 1985. – V. A315. – P. 123–134.
8. Barth T., Berg R., Myklebust R. Catalytic effects of inorganic compounds in hydrous pyrolysis of oil and organic matter // Abstr. of 20th Intern. Meeting on Organic Geochemistry. – Nancy, 2001. – V. 2. – P. 427–428.
9. Rubinstein I., Spyckerelle C., Strausz O.P. Pyrolysis of asphaltenes: a source of geochemical information // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1979. – V. 43. – № 1. – P. 1–6.
10. Арефьев О.А., Макушина В.М., Петров Ал.А. Асфальтены – «показатели» геохимической истории нефтей // Известия АН СССР. Сер. геол. – 1980. – № 4. – С. 124–130.
11. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 264 с.
12. Курбский Г.П. Геохимия нефтей Татарии. – М.: Наука, 1987. – 168 с.
13. Jones D.M., Douglas A.G., Connan J. Hydrous pyrolysis of asphaltenes and polar fractions of biodegradated oils // Org. Geochem. – 1988. – V. 13. – № 4–6. – P. 981–993.
14. Sofer Z. Hydrous pyrolysis of Monterey asphaltenes // Org. Geochem. – 1988. – V. 13. – № 4–6. – P. 939–945.
15. Каюкова Г.П., Романов Г.В., Муслимов Р.Х., Лебедев Н.П., Петров Г.А. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана. – М.: Наука, 1999. – 304 с.
16. Гордадзе Г.Н., Русинова Г.В. Генерация насыщенных углеводородов – биомаркеров при термолизе смол и асфальтенов нефтей // Нефтехимия. – 2003. – Т. 43. – № 5. – С. 342–355.
17. Антипенко В.Р., Голубина О.А., Гончаров И.В., Носова С.В. К вопросу о природе ивановского асфальтита Оренбургской области // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 2. – С. 43–48.
18. Семенникова О.А., Антипенко В.Р., Рокосов Ю.В., Писарева С.И. Характеристика продуктов гидротермального превращения природного асфальтита // Химия нефти и газа: Матер. V Междунар. конф. – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2003. – С. 481–483.
19. Clegg H., Wilkes H., Oldenburg T., Santamaria-Orozco D., Horsfield B. Influence of maturity on carbazole and benzocarbazole distributions in crude oils and source rocks from the Souda de Campeche, Gulf of Mexico // Org. Geochem. – 1998. – V. 29. – № 1–3. – P. 183–194.
20. Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Пайзанская И.Л. Геохимия сераорганических соединений и ее роль в прогнозе нефтегазоносности // Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений топливно-энергетического сырья (Обзорная информация). – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. – Вып. 2. – 50 с.
21. Виноградова Т.Л., Чахмахчев В.А., Агафонова З.А., Якубсон З.В. Углеводородные и гетероатомные соединения – показатели термической зрелости органического вещества пород и нафтидов // Геология нефти и газа. – 2001. – № 6. – С. 49–55.

22. Radke M., Willsch H., Leythaeuser D., Teichmüller M. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1982. – V. 46. – № 10. – P. 1831–1848.
23. Воробьева Н.С., Петров Ал.А. «Неразделяемая» смесь углеводородов нефти // Нефтехимия. – 2003. – Т. 43. – № 1. – С. 3–6.
24. Li M., Osadetz K.G., Yao H., Obermajer M., Fowler M.G., Snowdon L.R., Christensen R. Unusual crude oils in the Canadian Williston Basin, Southeastern Saskatchewan // Org. Geochem. – 1998. – V. 28. – № 7–8. – P. 477–488.
25. Ingram L.L., Ellis Y., Crisp P.T., Cook A.C. Comparative Study of oil shales and shale oils from the Mahogany Zone, Green River Formation (USA) and Kerosene Creek Seam, Rundle Formation (Australia) // Chemical Geology. – 1983. – V. 38. – № 3–4. – P. 185–212.
26. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. – М.: Химия, 1986. – 312 с.

УДК 536.4